

**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

|   |   |   |
|---|---|---|
| <b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b><br><b>C09D 17/00, 7/12</b>   | <b>A1</b>   | <b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 99/25780</b><br><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 27. Mai 1999 (27.05.99) |
| <b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/07284<br><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 13. November 1998 (13.11.98)<br><b>(30) Prioritätsdaten:</b><br>197 50 618.6 14. November 1997 (14.11.97) DE<br><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).<br><b>(72) Erfinder; und</b><br><b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> DERSCH, Rolf [DE/DE]; Kastanienweg 11c, D-67434 Neustadt (DE). ROSER, Joachim [DE/DE]; Richard-Wagner-Strasse 55, D-68165 Mannheim (DE). SCHLARB, Bernhard [DE/DE]; Dhauner Strasse 15a, D-67067 Ludwigshafen (DE). ZHAO, Cheng-Le [CN/DE]; Schälzigweg 39, D-68723 Schwetzingen (DE).<br><b>(74) Anwälte:</b> KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter, Kinzebach & Partner, Sternwartstrasse 4, D-81679 München (DE).  | <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).<br><br><b>Veröffentlicht</b><br><i>Mit internationalem Recherchenbericht.<br/>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> |   |
| <b>(54) Title:</b> PREPARATIONS MADE OF PIGMENTS AND RESIN CONTAINING PHOSPHONATE<br><b>(54) Bezeichnung:</b> ZUBEREITUNGEN AUS PIGMENT UND PHOSPHONATHALTIGEM HARZ<br><b>(57) Abstract</b><br><p>The invention relates to preparations containing pigments for coating substrates, consisting of at least one polymer P with phosphonate groups as a binding agent. The invention also relates to the use of said binding agent to improve wet abrasion resistance of preparations containing pigments.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b><br><p>Die vorliegende Erfindung betrifft pigmenthaltige Zubereitungen zum Beschichten von Substraten, die als Bindemittel wenigstens ein Polymerisat P enthalten, das Phosphonatgruppen aufweist. Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung derartiger Bindemittel zur Verbesserung der Nassabriebfestigkeit von pigmenthaltigen Zubereitungen.</p> |   |   |

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                              |    |                                   |    |   |    |                                |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien                     | ES | Spanien                           | LS | Lesotho   | SI | Slowenien                      |
| AM | Armenien                     | FI | Finnland                          | LT | Litauen   | SK | Slowakei                       |
| AT | Österreich                   | FR | Frankreich                        | LU | Luxemburg                                       | SN | Senegal                        |
| AU | Australien                   | GA | Gabun                             | LV | Lettland  | SZ | Swasiland                      |
| AZ | Aserbaidschan                | GB | Vereinigtes Königreich            | MC | Monaco  | TD | Tschad                         |
| BA | Bosnien-Herzegowina          | GE | Georgien                          | MD | Republik Moldau                                 | TG | Togo                           |
| BB | Barbados                     | GH | Ghana                             | MG | Madagaskar                                      | TJ | Tadschikistan                  |
| BE | Belgien                      | GN | Guinea                            | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan                   |
| BF | Burkina Faso                 | GR | Griechenland                      |    |   | TR | Türkei                         |
| BG | Bulgarien                    | HU | Ungarn                            | ML | Mali  | TT | Trinidad und Tobago            |
| BJ | Benin                        | IE | Irland                            | MN | Mongolei  | UA | Ukraine                        |
| BR | Brasilien                    | IL | Israel                            | MR | Mauretanien                                     | UG | Uganda                         |
| BY | Belarus                      | IS | Island                            | MW | Malawi  | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada                       | IT | Italien                           | MX | Mexiko  | UZ | Usbekistan                     |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan                             | NE | Niger   | VN | Vietnam                        |
| CG | Kongo                        | KE | Kenia                             | NL | Niederlande                                     | YU | Jugoslawien                    |
| CH | Schweiz                      | KG | Kirgisistan                       | NO | Norwegen  | ZW | Zimbabwe                       |
| CI | Côte d'Ivoire                | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | NZ | Neuseeland                                      |    |                                |
| CM | Kamerun                      |    |                                   | PL | Polen   |    |                                |
| CN | China                        | KR | Republik Korea                    | PT | Portugal  |    |                                |
| CU | Kuba                         | KZ | Kasachstan                        | RO | Rumänien  |    |                                |
| CZ | Tschechische Republik        | LC | St. Lucia                         | RU | Russische Föderation                            |    |                                |
| DE | Deutschland                  | LI | Liechtenstein                     | SD | Sudan   |    |                                |
| DK | Dänemark                     | LK | Sri Lanka                         | SE | Schweden  |    |                                |
| EE | Estland                      | LR | Liberia                           | SG | Singapur  |    |                                |

## ZUBEREITUNGEN AUS PIGMENT UND PHOSPHONATHALTIGEM HARZ

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft pigmenthaltige Zubereitungen, die als Bindemittel wenigstens eine wässrige Polymerisatdispersion enthalten, deren Polymerisat mit Phosphonatgruppen funktio-

10 nalisiert ist.

Pigmenthaltige Zubereitungen finden als Dispersionsfarben, kunstharzgebundene Putze (Dispersionsputze), Dichtungsmassen oder als Spachtelmassen zu Zwecken des Bautenschutzes oder zu dekorativen

15 Zwecken breite Verwendung. Pigmenthaltige Zubereitungen enthalten in der Regel als Bindemittel ein filmbildendes Polymer, wenigstens ein anorganisches Pigment und gegebenenfalls einen oder mehrere anorganische Füllstoffe sowie übliche Hilfsmittel. Die Qualität der Beschichtungen von pigmentierten Zubereitungen hängt

20 maßgeblich von der Fähigkeit des filmbildenden Polymers ab, die nichtfilmbildenden Bestandteile, die Pigmente und anorganische Füllstoffe gleichmäßig zu binden.

Ein geringes Pigmentbindevermögen führt zu einer schlechten mechanischen Stabilität der Beschichtung, die sich beispielsweise

25 in einer geringen Nassabriebfestigkeit äußert. Eine hohe Nassabriebfestigkeit ist jedoch insbesondere bei waschbeständige Dispersionsfarben erwünscht.

Das Pigmentbindevermögen des Bindemittels spielt eine besonders wichtige Rolle bei Zubereitungen mit einem hohen Gehalt an anorganischen Pigmenten und Füllstoffen. Derartige Zubereitungen sind in der Regel durch eine Pigmentvolumenkonzentration PVK > 40 % charakterisiert. Die Pigmentvolumenkonzentration wird üblicher-

35 weise definiert als der Quotient aus dem Gesamtvolumen der festen anorganischen Bestandteile (Pigment + Füllstoffe), geteilt durch das Gesamtvolumen der festen anorganischen Bestandteile und der Polymerisatteilchen der wässrigen Bindemittelpolymerisatdispersion in %; siehe Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4.

40 Auflage, Band 15, S. 668.

Die Beschichtungsmassen sollten insbesondere bei Anwendungen im Außenbereich gegenüber Umwelteinflüssen, wie Sonnenlicht, Feuchtigkeit und Temperaturschwankungen stabil sein. Ferner muss die

45 Beschichtungsmasse auch auf unterschiedlichen Substraten gut haften, was ebenfalls vom gewählten Bindemittelpolymer abhängt.

## 2

Eine weitere, vom Bindemittelpolymer abhängige Eigenschaft ist die Blockfestigkeit der Beschichtungen.

Die EP-A-184 091 beschreibt Beschichtungsmittel auf der Basis  
5 wässriger Polymerisatdispersionen, die eine niedrige Filmbildetemperatur aufweisen und Filme mit hoher Blockfestigkeit bilden. Die dort offenbarten Polymerisatdispersionen können auch vernetzend wirkende Monomere einpolymerisiert enthalten. Die beschriebenen Beschichtungsmassen enthalten nur in geringer Menge anorga-  
10 nische Stoffe und Pigmente.

Die EP-A-327 006 und die EP-A-327 376 beschreiben wässrige Polymerisatdispersionen, die Siloxangruppen enthaltende Monomere einpolymerisiert enthalten. Derartige Monomere sind jedoch teuer, so  
15 dass bereits eine geringe Menge die Herstellungskosten für das Bindemittel in beträchtlichem Maße erhöht. Zudem muss damit gerechnet werden, dass durch Hydrolyse der Siloxangruppen die Eigenschaften des Bindemittels bei Lagerung verändert werden.

20 Die US-4,219,454 beschreibt Bindemittel für Beschichtungsmassen auf der Basis wässriger Polymerisatdispersionen, die zur Verbesserung der Haftfestigkeit der Beschichtungen im feuchten Zustand Harnstoffgruppen enthaltende Monomere einpolymerisiert enthalten. Die dort beschriebenen Beschichtungen weisen jedoch nur geringe  
25 Pigmentgehalte auf. Das Problem der Nassabriebfestigkeit von Beschichtungsmassen wird durch die dort beschriebenen Polymerisate nur unzureichend gelöst.

Aus der GB 1,189,560 sind Latexfarben (= Dispersionsfarben) bekannt, denen zur besseren Dispergierung der anorganischen Pigmente niedermolekulare Alkylphosphate oder Alkylphosphonate zuge-  
30 setzt werden.

Aus der EP-A-625 541 sowie aus der WO 93/11181 sind Titandioxid  
35 enthaltende Zubereitungen bekannt, die als Bindemittel wässrige Polymerisatdispersionen enthalten, deren Polymerisate Phosphatgruppen aufweisen. Die Phosphatgruppen führen zu einer verbesserten Adsorption der Latexteilchen auf der Oberfläche der Pigmentpartikel. Die Lagerstabilität der dort offenbarten Zubereitungen  
40 lässt jedoch zu wünschen übrig, da deren Viskosität im Laufe der Zeit zunimmt.

Die US-4,110,285 schlägt Phosphatgruppen enthaltende Polymerisate als Bindemittel für hochglänzende Dispersionsfarben vor. Auch  
45 hier stellt sich das Problem der Lagerstabilität.

## 3

Die Bindemittel des Standes der Technik vermögen die Forderungen, die an Beschichtungsmassen gestellt werden, nur teilweise zu erfüllen. Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, pigmenthaltige Zubereitungen bereitzustellen, die ein hohes Pigmentbindevermögen, d. h. eine hohe Nassabriebfestigkeit, eine hohe Nasshaftung auf verschiedensten Untergründen und eine gute Blockfestigkeit aufweisen. Diese Eigenschaften müssen auch bei höheren Pigmentvolumenkonzentrationen, d. h. PVK > 40% gewahrt bleiben. Auch sollten die Zubereitungen lagerstabil sein, d. h. ihre Viskosität sollte auch bei längerer Lagerung nicht oder nur unwesentlich zunehmen.

Diese Aufgabe konnte überraschenderweise gelöst werden, wenn man für die Zubereitungen Bindemittel auf der Basis wässriger Polymerisatdispersionen verwendet, deren Polymerisate mit Phosphonatgruppen modifiziert sind.

Demnach betrifft die vorliegende Erfindung Zubereitungen zum Beschichten von Substraten, die

20

- i) wenigstens ein Polymerisat P, das Phosphonatgruppen aufweist, als Bindemittel,
- ii) wenigstens ein anorganisches Pigment,
- iii) gegebenenfalls einen oder mehrere anorganische Füllstoffe und
- 25 iv) übliche Hilfsmittel

enthalten.

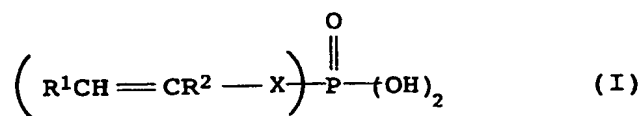
Die in den erfindungsgemäßen Zubereitungen zu verwendenden Phosphonatgruppen enthaltenden Polymerisate P sind grundsätzlich auf verschiedenen Wegen zugänglich. Zum einen kann man die Phosphonatgruppen durch polymeranaloge Umsetzung in einem konventionellen Polymer erzeugen. Dies setzt lediglich voraus, dass das Polymer reaktive, funktionelle Gruppen aufweist, die einer polymeranalogen Umsetzung zugänglich sind. Beispielsweise kann man so vorgehen, dass man eine reaktive, funktionelle Gruppe des Polymer im Sinne einer polymeranalogen Reaktion mit einer Phosphonatgruppen-haltigen Verbindung, die ihrerseits eine reaktive, funktionelle Gruppe aufweist, die komplementär zu der reaktiven Gruppe auf dem Polymer ist, umsetzt. So bietet sich beispielsweise die Umsetzung von Polymeren, die Glycidylgruppen aufweisen, mit Phosphonatgruppen enthaltenden Verbindungen, die zusätzlich Aminogruppen aufweisen, und umgekehrt an. Die Umsetzung von Phosphonatgruppen kann beispielsweise im Sinne einer Moedritzer-Reaktion (Moedritzer et al, J. Org. Chem. 31, 1966, S. 1603)

durch Umsetzung Aminogruppen enthaltender Polymere mit phosphoriger Säure in Gegenwart von Formaldehyd erfolgen.

Die Herstellung Phosphonatgruppen enthaltender Polymere P als auch die Herstellung geeigneter Präpolymere, die erst nachträglich durch polymeranaloge Reaktion in die Phosphonatgruppen enthaltenden Polymere P überführt werden, kann grundsätzlich durch alle bekannten Polymerisationsverfahren für ethylenisch ungesättigte Monomere, wie Substanz-, Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Herstellung durch Emulsionspolymerisation. Sie bietet sich insbesondere dann an, wenn die Phosphonatgruppen durch Einpolymerisieren geeigneter Phosphonatgruppen enthaltender Monomere in das Polymerisat P eingeführt werden.

In der Regel werden die Polymerisate P in Form wässriger Dispersionen in den erfindungsgemäßen pigmenthaltigen Zubereitungen verwendet. Nicht zuletzt aus diesem Grund empfiehlt sich für die Herstellung der Polymerisate P die radikalische wässrige Emulsionspolymerisation. Polymerisate P, die auf anderem Wege erhältlich sind, können durch geeignete, aus dem Stand der Technik bekannte Maßnahmen in wässrige Dispersionen überführt werden (sog. Sekundärdispersionen).

Vorzugsweise sind die in den erfindungsgemäßen Zubereitungen zur Anwendung kommenden wässrigen Polymerisatdispersionen durch radikalische, wässrige Emulsionspolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere erhältlich, wobei man wenigstens ein Monomer a und wenigstens ein davon verschiedenes Monomer b der allgemeinen Formel I



35

worin

R<sup>1</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, COOH, -CO<sub>2</sub>-Alk-OH oder -CO<sub>2</sub>-Alk-P(O)(OH)<sub>2</sub> und

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Alkyl, -CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H, -CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-Alk-OH oder CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-Alk-P(O)(OH)<sub>2</sub> stehen, worin

45 Alk C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen bedeutet,

## 5

- X eine Einfachbindung, Alkylen, Arylen,  $-R^3-Z-O-R^4-$  oder  $-R^3-Z-NH-R^4-$  bedeutet, worin
- 5  $R^3$  an ein Kohlenstoffatom der Doppelbindung gebunden ist und für eine Einfachbindung, Alkylen oder Arylen steht,
- $R^4$  Alkylen oder Arylen bedeutet und
- Z für CO oder  $SO_2$  steht,
- 10 oder ein Salz davon miteinander umgesetzt.

Im Folgenden steht Alkyl vorzugsweise für lineare oder verzweigte  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylgruppen, insbesondere  $C_1$ - $C_8$ -Alkylgruppen, z. B. Me-

15 thyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 1-Hexyl oder 2-Ethylhexyl. Cycloalkyl steht vorzugsweise für Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Aryl steht vorzugsweise für Phenyl oder Naphthyl, die gegebenenfalls auch 1 bis 4 Substituenten tragen können, die unabhängig

20 voneinander ausgewählt sind unter  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, z. B. Methoxy oder Ethoxy, Hydroxy, das gegebenenfalls auch ethoxyliert sein kann, oder Halogen. Alkylen steht für einen zweiwertigen Alkylrest, vorzugsweise einen  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylrest, z. B. Methylen, 1,1- oder 1,2-Ethylen, 1,1-,

25 1,2-, 1,3-, 2,2-Propylen, 1,4-Butylen, 2-Methyl-1,2-propylen, 1,6-Hexylen und 1,8-Octylen. Arylen steht für einen zweiwertigen Arylrest, vorzugsweise für 1,2- oder 1,4-Phenylene. Aralkyl steht für einen Arylrest, der an das jeweilige Zentrum über eine Alkylengruppe gebunden ist. Oxyalkylen steht für eine Alkyleneinheit,

30 die über ein Sauerstoffatom an das Polymer gebunden ist, entsprechend steht Polyoxyalkylen für Alkyleneinheiten, die jeweils durch Sauerstoffatome miteinander verbunden sind.

Bevorzugt steht  $R^1$  in der allgemeinen Formel I für Wasserstoff.  $R^2$

35 steht bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl. X steht bevorzugt für eine Einfachbindung,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylen, insbesondere Methylen, oder für Arylen, insbesondere 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylene. Bevorzugt steht X auch für eine Gruppe  $-R^3-Z-NH-R^4-$ , worin  $R^3$  eine Einfachbindung ist und Z für eine Carbonylfunktion steht.  $R^4$  steht

40 in diesem Falle bevorzugt für  $C_1$ - $C_4$ -Alkylen, insbesondere für 1,2-Ethylen und 2-Methyl-1,2-propylen. Beispiele für geeignete Phosphonatgruppen enthaltende Monomere der allgemeinen Formel I umfassen, Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure,  $\alpha$ -Phosphonostyrol, 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure, 2-Methacryla-

45 mido-2-methylpropanphosphonsäure und deren Salze, z. B. deren Alkalimetallsalze.

Besonders bevorzugte Monomere b sind Vinylphosphonat und Allylphosphonat bzw. deren Salze, insbesondere deren Natriumsalze. Die Phosphonatgruppen enthaltenden Monomere b machen vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-% der Gesamtmonomermenge aus.

Geeignete Monomere a sind ausgewählt unter vinylaromatischen Monomeren wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, ortho-Chlorstyrol oder Vinyltoluole, Vinylester von  $C_1$ - $C_{18}$ - und vorzugsweise  $C_1$ - $C_{12}$ -Mono-  
10 carbonsäuren wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylvalerat, Vinylhexanoat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyldecanoat, Vinyl Laurat, Vinylstearat und Vinylversatate® (Vinylester verzweigter, aliphatischer Carbonsäuren mit 6 bis 11 C-Atomen, die als Versatic® X-Säuren der Shell im Handel sind). Weiterhin kommen Ester  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter  $C_3$ - $C_8$ -Mono- oder  $C_4$ - $C_8$ -Dicarbonsäuren, vorzugsweise mit  $C_1$ - $C_{12}$ - und insbesondere  $C_1$ - $C_8$ -Alkanolen oder  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkanolen in Frage. Geeignete  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkanole sind beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Hexanol  
20 und 2-Ethylhexanol. Geeignete Cycloalkanole sind beispielsweise Cyclopentanol oder Cyclohexanol. Geeignet sind insbesondere Ester der Acrylsäure, der Methacrylsäure, der Crotonsäure, der Maleinsäure, der Itaconsäure, der Citraconsäure oder der Fumarsäure. Speziell handelt es sich um (Meth)acrylsäuremethylester,  
25 (Meth)acrylsäureethylester, (Meth)acrylsäure-n-butylester, (Meth)acrylsäureisobutylester, (Meth)acrylsäure-1-hexylester, (Meth)acrylsäure-2-ethylhexylester, Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäuredi-n-butylester. Weiterhin kommen Nitrile  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigter  $C_3$ - $C_8$ -Carbonsäuren, wie Acrylnitril oder  
30 Methacrylnitril in Betracht. Darüber hinaus können auch  $C_4$ - $C_8$ -konjugierte Diene, wie 1,3-Butadien, Isopren oder Chloropren als Monomere a eingesetzt werden. Die genannten Monomere machen vorzugsweise 80 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 90 bis 99,9 Gew.-% und speziell 95 bis 99,7 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der  
35 eingesetzten Monomere aus. Vorzugsweise umfassen die Monomere a wenigstens zwei voneinander verschiedene Monomere a1 und a2. Bevorzugte Monomere a1, a2 sind die  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylester der Acrylsäure und der Methacrylsäure, vinylaromatische Monomere, insbesondere Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol und die Vinylester aliphatischer  
40  $C_1$ - $C_{12}$ -Carbonsäuren, vorzugsweise Vinylacetat und Vinylpropionat, die gegebenenfalls in Kombination mit Vinylchlorid und/oder Ethylen, mit Vinylversataten oder mit  $C_1$ - $C_8$ -Alkylacrylaten als Monomere a eingesetzt werden.

45 Die Bindemittelpolymerisate P enthalten vorzugsweise auch Monomere c einpolymerisiert, die die Nasshaftung der erfindungsgemäßen Zubereitungen verbessern. Hierzu zählen ethylenisch ungesättigte



5 tigkeit Verbindungen, die Harnstoffgruppen aufweisen (Monomere c), z. B. N-Vinyl- und N-Allylharnstoff und Derivate des Imidazolidin-2-ons, z. B. N-Vinyl- und N-Allylimidazolidin-2-on, N-Vinyl-  
10 xyethylimidazolidin-2-on, N-(2-(Meth)acrylamidoethyl)imidazolidin-2-on, N-(2-(Meth)acryloxyethyl)imidazolidin-2-on, N-[2-((Meth)acryloxyacetamido)ethyl]imidazolidin-2-on etc. Die Monomere c werden vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge, verwendet.

10

Ferner kann das Polymerisat P auch Monomere d in einpolymerisierter Form enthalten, deren Homopolymerisate eine erhöhte Wasserlöslichkeit oder Wasserquellbarkeit aufweisen. Diese Monomere werden vorzugsweise in Mengen von < 5 Gew.-% und vorzugsweise  
15 < 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge, mit einpolymerisiert. Derartige Monomere verbessern die Stabilität der Polymerisatdispersionen. Hierzu zählen unter anderem Monomere, die saure Gruppen enthalten (Monomere d1), wie  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen sowie ethy-  
20 lenisch ungesättigte Sulfonsäuren und deren wasserlösliche Salze. Beispiele für Monomere d1 mit sauren Gruppen sind die oben genannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren oder Dicarbonsäuren, insbesondere Acrylsäure und Methacrylsäure, ferner Vinyl- und Allylsulfonsäure, (Meth)acrylamidoethansulfonsäure, Meth-  
25 acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure, und die Alkalimetallsalze der Sulfonsäuren, insbesondere deren Natriumsalze. Hier ist jedoch zu beachten, dass ein hoher Gehalt an Säuregruppen im Bindemittelpolymerisat die Wasserfestigkeit von Beschichtungen herabsetzt. Bevorzugt enthält das Polymerisat P außer den erfindungs-  
30 gemäßen Phosphonatgruppen enthaltenden Monomeren b keine weiteren Monomere, die eine saure Gruppe aufweisen. Die Monomere d umfassen auch neutrale bzw. nichtionische, modifizierende Monomere d2, z. B. die Amide, die N-Alkylolamide oder die Hydroxyalkylester der genannten Carbonsäuren wie Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, 2-Hydroxyethylacrylamid,  
35 2-Hydroxyethylmethacrylamid, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat und Hydroxypropylmethacrylat.

Weiterhin können bifunktionelle Monomere e bei der Herstellung  
40 des Polymerisats P eingesetzt werden. Diese werden, sofern erwünscht, in untergeordneter Menge, in der Regel 0,1 bis 5 Gew.-% und insbesondere bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge, mit einpolymerisiert. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Monomere, die zwei nicht-konjugierte, ethylenisch ungesättigte  
45 Bindungen aufweisen, z. B. die Diester zweiwertiger Alkohole mit  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten  $C_3$ - $C_8$ -Carbonsäuren, z. B. Glykolbisacrylat oder Ester von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren mit

Alkenolen, z. B. Bicyclodeceny(meth)acrylat. Bevorzugte Polymerisate P enthalten keine Monomere e einpolymerisiert.

Die Bindemittelpolymerisate können selbstverständlich auch Monomere enthalten, die die Pigmentbindekraft bekanntermaßen verbessern. Hier sind beispielsweise Siloxangruppen enthaltende Monomere, wie die Vinyltrialkoxysilane, z. B. Vinyltrimethoxysilan, Alkylvinyltrialkoxysilane oder (Meth)acryloxyalkyltrialkoxysilane, z. B. (Meth)acryloxyethyltrimethoxysilan, (Meth)acryloxypropyltrimethoxysilan zu nennen. Die genannten Monomere können in Mengen von bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge, verwendet werden.

Weiterhin hängt die Eigenschaft der erfindungsgemäßen Zubereitung von der Glasübergangstemperatur (DSC, midpoint temperature, ASTM D 3418-82) des Bindemittelpolymerisats P ab. Ist diese zu niedrig, weist die Beschichtung nur eine geringe Festigkeit auf und reißt bei mechanischer Belastung aus. Ist sie zu hoch, verfällt das Polymerisat nicht mehr. Als Folge weist die Beschichtung eine verringerte Nassabriebfestigkeit auf. Die Glasübergangstemperatur der in Frage kommenden Bindemittelpolymerisate P liegt daher in der Regel unterhalb 80 °C, vorzugsweise unterhalb 60 °C und besonders bevorzugt unterhalb 40 °C. Im Allgemeinen liegt sie jedoch oberhalb -60 °C, vorzugsweise oberhalb -10 °C und insbesondere oberhalb 0 °C. Hierbei erweist es sich als hilfreich, die Glasübergangstemperatur  $T_g$  des dispergierten Polymerisats abzuschätzen. Nach Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956] und Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Weinheim (1980), S. 17, 18) gilt für die Glasübergangstemperatur von Mischpolymerisaten bei großen Molmassen in guter Näherung

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots + \frac{X^n}{T_g^n}$$

wobei  $X^1, X^2, \dots, X^n$  die Massenbrüche 1, 2, ..., n und  $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$  die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1, 2, ..., n aufgebauten Polymeren in Grad Kelvin bedeuten. Letztere sind z. B. aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Vol. A 21 (1992) S. 169 oder aus J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 3rd ed, J. Wiley, New York 1989 bekannt.

Aus dem Gesagten wird deutlich, dass die Glastemperatur eines Polymerisats sowohl durch Wahl eines geeigneten Hauptmonomers a, das eine Glasübergangstemperatur im gewünschten Bereich aufweist, als auch durch Kombination wenigstens eines Monomers a1 mit hoher Glasübergangstemperatur und wenigstens eines Monomers a2 mit nie-

driger Glasübergangstemperatur eingestellt werden kann, wobei letztere Vorgehensweise bevorzugt ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfassen die das Polymer P konstituierenden Monomere a wenigstens ein Monomer a<sub>1</sub>, dessen Homopolymerisat im Grenzfall einer sehr hohen (unendlichen) Molmasse eine Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> > 30 °C aufweist, und wenigstens ein Monomer a<sub>2</sub>, dessen Homopolymerisat eine Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> < 20 °C aufweist. Für diesen Zweck geeignete Monomere a<sub>1</sub> sind beispielsweise Styrol, α-Methylstyrol, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n- und iso-Propylmethacrylat, n-, iso- und tert.-Butylmethacrylat, tert.-Butylacrylat und Vinylacetat, ferner Acrylnitril und Methacrylnitril, wobei die beiden Nitrile vorzugsweise nicht mehr als 30 Gew.-% der Monomere a<sub>1</sub> ausmachen. Für diesen Zweck geeignete Monomere a<sub>2</sub> sind z. B. die C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylacrylate, Butadien, Vinylversatate, insbesondere Ethylacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat. Besonders bevorzugt werden Monomerkombinationen a<sub>1</sub>/a<sub>2</sub>, die Styrol und/oder Methylmethacrylat sowie n-Butylacrylat und gegebenenfalls 2-Ethylhexylacrylat umfassen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Bindemittelpolymerisat P aufgebaut aus:

- 25 i) 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 70 Gew.-% Monomeren a<sub>1</sub>, insbesondere Styrol und/oder Methylmethacrylat,
- ii) 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 65 Gew.-% Monomeren a<sub>2</sub>, insbesondere n-Butylacrylat und/oder Ethylhexylacrylat,
- 30 iii) 0,2 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-%, wenigstens eines Monomers b, insbesondere Vinylphosphonat, Allylphosphonat und/oder 2-Methacrylamido-2-methylpropanphosphonsäure oder deren Natriumsalze,
- 35 iv) 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% Monomeren c mit wenigstens einer Harnstoffgruppe, insbesondere ein ethylenisch ungesättigtes Derivat des Imidazolidin-2-ons,
- 40 wobei sich die Gewichtsteile der Monomere a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>, b und c zu 100 Gew.-% addieren.

Ferner hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Polymerisatteilchen in der Bindemittelpolymerisatdispersion einen gewichtsmittleren Polymerisatteilchendurchmesser im Bereich von 50 bis 1000 nm (bestimmt mittels Ultrazentrifuge oder Photonenkorrelationsspektroskopie; zur Teilchengrößenbestimmung mittels Ul-

trazentrifuge siehe z. B. W. Mächtle, Makromolekulare Chemie, 1984, Bd. 185, 1025-1039, W. Mächtle, Angew. Makromolekulare Chemie, 1988, 162, 35-42) aufweisen. Bei Bindemitteldispersionen mit hohen Feststoffgehalten, z. B. > 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Bindemitteldispersion, ist es aus Gründen der Viskosität von Vorteil, wenn der gewichtsmittlere Teilchendurchmesser der Polymerteilchen in der Dispersion  $\geq 250$  nm ist. Der mittlere Teilchendurchmesser wird in der Regel 1 000 nm und vorzugsweise 600 nm nicht überschreiten.

10

Die Herstellung der erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden wässrigen Polymerisatdispersionen erfolgt vorzugsweise durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation der genannten Monomere in Gegenwart wenigstens eines radikalischen Polymerisationsinitiators und gegebenenfalls einer grenzflächenaktiven Substanz.

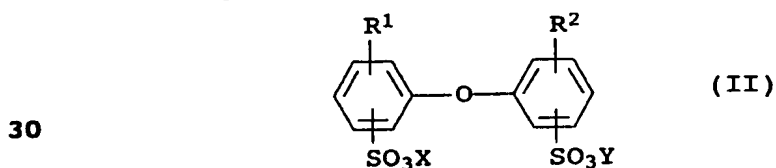
Als radikalische Polymerisationsinitiatoren kommen alle diejenigen in Betracht, die in der Lage sind, eine radikalische wässrige Emulsionspolymerisation auszulösen. Es kann sich dabei sowohl um Peroxide, z. B. Alkalimetallperoxodisulfate als auch um Azoverbindungen handeln. Als Polymerisationsinitiatoren werden häufig sog. Redoxinitiatoren verwendet, die aus wenigstens einem organischen Reduktionsmittel und wenigstens einem Peroxid und/oder Hydroperoxid zusammengesetzt sind, z. B. tert.-Butylhydroperoxid mit Schwefelverbindungen, z. B. dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure, Natriumsulfit, Natriumdisulfit, Natriumthiosulfat oder Acetonbissulfit oder Wasserstoffperoxid mit Ascorbinsäure. Auch werden kombinierte Systeme verwendet, die eine geringe Menge einer im Polymerisationsmedium löslichen Metallverbindung enthalten, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, z. B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Wasserstoffperoxid, wobei anstelle von Ascorbinsäure auch häufig das Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure, Acetonbissulfit, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit oder Natriumbisulfit und anstelle von Wasserstoffperoxid organische Peroxide wie tert.-Butylhydroperoxid oder Alkaliperoxodisulfate und/oder Ammoniumperoxodisulfat verwendet werden. Ebenfalls bevorzugte Initiatoren sind Peroxodisulfate, wie Natriumperoxodisulfat. Vorzugsweise beträgt die Menge der eingesetzten radikalischen Initiatorsysteme, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, 0,1 bis 2 Gew.-%.

Für die Durchführung der Emulsionspolymerisation geeignete grenzflächenaktive Substanzen sind die üblicherweise für diese Zwecke eingesetzten Schutzkolloide und Emulgatoren. Die grenzflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%,

vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% und insbesondere 1,0 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere eingesetzt.

Geeignete Schutzkolloide sind beispielsweise Polyvinylalkohole, Stärke- und Cellulosederivate oder Vinylpyrrolidon enthaltende Copolymerisate. Eine ausführliche Beschreibung weiterer geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 411-420. Auch Gemische aus Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden können verwendet werden. Vorzugsweise werden als grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren relative Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 liegen. Sie können sowohl anionischer, kationischer als auch nichtionischer Natur sein. Zu den anionischen Emulgatoren zählen Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 2 bis 50, Alkylrest: C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub>) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>9</sub> bis C<sub>18</sub>). Weitere geeignete Emulgatoren finden sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 192-208.

Zu den anionischen grenzflächenaktiven Substanzen zählen auch Verbindungen der allgemeinen Formel II,



worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff oder C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und X und Y Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können. In der Formel II bedeuten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> bevorzugt lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen oder Wasserstoff, und insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind. X und Y sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammonium, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen II, in denen X und Y Natrium, R<sup>1</sup> ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R<sup>2</sup> Wasserstoff oder gleich R<sup>1</sup> ist. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, beispielsweise Dowfax® 2A1 (Warenzeichen der Dow Chemical Company). Die Verbin-

dungen II sind allgemein bekannt, z. B. aus der US-A-4,269,749, und im Handel erhältlich.

Neben den genannten anionischen Emulgatoren können auch nichtionische Emulgatoren verwendet werden. Geeignete nichtionische Emulgatoren sind araliphatische oder aliphatische nichtionische Emulgatoren, beispielsweise ethoxylierte Mono-, Di- und Trialkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>), Ethoxylate langkettiger Alkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>), sowie Polyethylenoxid/Polypropylenoxid-Blockcopolymere. Bevorzugt werden Ethoxylate langkettiger Alkanole (Alkylrest: C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>, mittlerer Ethoxylierungsgrad: 3 bis 50) und darunter besonders bevorzugt solche auf Basis von nativen Alkoholen oder Oxoalkoholen mit einem linearen oder verzweigten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest und einem Ethoxylierungsgrad von 8 bis 50. Bevorzugt werden anionische Emulgatoren oder Kombinationen aus wenigstens einem anionischen und einem nichtionischen Emulgator eingesetzt.

Das Molekulargewicht der Polymerisate kann durch Zugabe geringer Mengen, in der Regel bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, einer oder mehrerer, das Molekulargewicht regelnder Substanzen, z. B. organische Thioverbindungen, Silane, Allylalkohole oder Aldehyde eingestellt werden.

Die Emulsionspolymerisation kann sowohl kontinuierlich als auch nach der Batchfahrweise, vorzugsweise nach einem halbkontinuierlichen Verfahren erfolgen. Dabei können die zu polymerisierenden Monomere kontinuierlich, einschließlich Stufen- oder Gradientenfahrweise, dem Polymerisationsansatz zugeführt werden.

Neben der sautfreien Herstellungsweise kann zur Einstellung einer definierten Polymerteilchengröße die Emulsionspolymerisation nach dem Saatlatex-Verfahren oder in Gegenwart von in situ hergestellten Saatlatex erfolgen. Verfahren hierzu sind bekannt und können dem Stand der Technik entnommen werden (siehe EP-B 40419, EP-A-614 922, EP-A-567 812 und dort zitierte Literatur sowie 'Encyclopedia of Polymer Science and Technology', Vol. 5, John Wiley & Sons Inc., New York 1966, S. 847).

Vorzugsweise wird die Polymerisation in Anwesenheit von 0,01 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 1,5 Gew.-% eines Saatlatex (Feststoffgehalt des Saatlatex, bezogen auf Gesamtmonomermenge), vorzugsweise mit vorgelegtem Saatlatex (Vorlagensaat) durchgeführt. Der Latex weist in der Regel eine gewichtsmittlere Teilchengröße von 10 bis 100 nm und insbesondere 20 bis 50 nm auf. Seine konstituierenden Monomere sind beispielsweise Styrol, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und Mischungen davon, wobei der

## 13

Saatlatex in untergeordnetem Maße auch Monomere d, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymerisatteilchen im Saatlatex, einpolymerisiert enthalten kann.

5 Polymerisationsdruck und Polymerisationstemperatur sind von untergeordneter Bedeutung. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 120 °C, vorzugsweise bei Temperaturen von 40 bis 95 °C und besonders bevorzugt zwischen 50 und 90°C.

10

Im Anschluss an die eigentliche Polymerisationsreaktion ist es gegebenenfalls erforderlich, die erfindungsgemäßen wässrigen Polymerisatdispersionen weitgehend frei von Geruchsträgern, wie Restmonomeren und anderen organischen flüchtigen Bestandteilen zu

15 gestalten. Dies kann in an sich bekannter Weise physikalisch durch destillative Entfernung (insbesondere über Wasserdampfdestillation) oder durch Abstreifen mit einem inerten Gas erreicht werden. Die Absenkung der Restmonomere kann weiterhin chemisch durch radikalische Nachpolymerisation, insbesondere unter Einwirkung von Redoxinitiatorsystemen, wie sie z. B. in der DE-A 44 35 423, DE-A 44 19 518 sowie in der DE-A 44 35 422 aufgeführt sind, erfolgen. Bevorzugt wird die Nachpolymerisation mit einem Redoxinitiatorsystem aus wenigstens einem organischen Peroxid und einem organischen Sulfit durchgeführt.

25

Auf dem Wege der Emulsionspolymerisation sind grundsätzlich Dispersionen mit Feststoffgehalten bis zu etwa 80 Gew.-% (Polymergehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion) erhältlich.

30 Aus praktischen Erwägungen werden in der Regel für die erfindungsgemäßen Zubereitungen Polymerisatdispersionen mit Feststoffgehalten im Bereich von 40 bis 70 Gew.-% bevorzugt. Besonders bevorzugt werden Dispersionen mit Polymergehalten > 50 Gew.-%. Natürlich sind auch Dispersionen mit geringeren Feststoffgehalten prinzipiell für die erfindungsgemäßen Zubereitungen einsetzbar.

35

Erfindungsgemäß werden die Phosphonatgruppen enthaltenden Polymerisate P in Form ihrer wässrigen Polymerisatdispersionen als Bindemittel in solchen pigmenthaltigen Zubereitungen eingesetzt, die zur Beschichtung von Substraten dienen. Hierunter versteht man

40 beispielsweise Kunststoffdispersionsputze, Fliesenkleber, Anstrichmittel, Dichtmassen oder Versiegelungsmassen, insbesondere für poröse Bauteile.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung be-  
45 trifft Zubereitungen in Form von Dispersionsfarben.

## 14

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen, vorzugsweise die Dispersionsfarben enthalten in der Regel 30 bis 75 Gew.-% und vorzugsweise 40 bis 65 Gew.-% nichtflüchtige Bestandteile. Hierunter sind alle Bestandteile der Zubereitung zu verstehen, die nicht 5 Wasser sind, zumindest aber die Gesamtmenge an Bindemittel, Füllstoff, Pigment, schwerflüchtigen Lösungsmitteln, z. B. Weichmacher, und polymere Hilfsmittel. Davon entfallen etwa

- i 5 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%, auf feste 10 Bindemittelbestandteile (= Polymerisat P)
- ii 5 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%, auf wenigstens ein anorganisches Pigment,
- 15 iii 0 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-%, auf anorganische Füllstoffe und
- iv 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, auf übliche Hilfsmittel.

## 20

Die PVK der Zubereitungen liegt in der Regel oberhalb 10 %, z. B. 15 bis 75 %. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt sie im Bereich von 15 bis 25 %. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt die PVK im Bereich von 25 > 40 % bis 60 Gew.-%, z. B. bei etwa 45 Gew.-%. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die PVK > 60 %, vorzugsweise > 70 %, und kann bis zu 85 % betragen.

Typische Pigmente für die erfindungsgemäßen Zubereitungen, insbesondere für Dispersionsfarben, sind beispielsweise Titandioxid, vorzugsweise in der Rutilform, Bariumsulfat, Zinkoxid, Zinksulfid, basisches Bleicarbonat, Antimontrioxid, Lithopone (Zinksulfid + Bariumsulfat) verwendet. Die Zubereitungen können jedoch auch farbige Pigmente, beispielsweise Eisenoxide, Ruß, Graphit, 35 lumineszente Pigmente, Zinkgelb, Zinkgrün, Ultramarin, Mangan-schwarz, Antimonschwarz, Manganviolett, Pariser Blau oder Schweinfurter Grün enthalten. Neben den anorganischen Pigmenten können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch organische Farbpigmente, z. B. Sepia, Gummigutt, Kasseler Braun, Toluidinrot, 40 Pararot, Hansagelb, Indigo, Azofarbstoffe, anthrachinoide und indigoide Farbstoffe sowie Dioxazin, Chinacridon-, Phthalocyanin-, Isoindolinon- und Metallkomplexpigmente enthalten.

Geeignete Füllstoffe umfassen grundsätzlich Alumosilicate, wie 45 Feldspäte, Silicate, wie Kaolin, Talkum, Glimmer, Magnesit, Erdalkalicarbonate, wie Calciumcarbonat, beispielsweise in Form von Calcit oder Kreide, Magnesiumcarbonat, Dolomit, Erdalkalisulfate,



## 15

wie Calciumsulfat, Siliciumdioxid etc. Die Füllstoffe können als Einzelkomponenten eingesetzt werden. In der Praxis haben sich jedoch Füllstoffmischungen besonders bewährt, z. B. Calciumcarbonat/Kaolin, Calciumcarbonat/Talkum. Dispersionsputze können auch 5 gröbere Zuschläge, wie Sände oder Sandsteingranulate, enthalten. In Dispersionsfarben werden naturgemäß feinteilige Füllstoffe bevorzugt.

Zur Erhöhung der Deckkraft und zur Einsparung von Weißpigmenten 10 werden in den bevorzugten Dispersionsfarben häufig feinteilige Füllstoffe, z. B. feinteiliges Calciumcarbonat oder Mischungen verschiedener Calciumcarbonate mit unterschiedlichen Teilchengrößen eingesetzt. Zur Einstellung der Deckkraft des Farbtons und der Farbtiefe werden vorzugsweise Abmischungen aus Farbpigmenten 15 und Füllstoffen eingesetzt.

Zu den üblichen Hilfsmitteln iv. zählen Netz- oder Dispergiermittel, wie Natrium- oder Kaliumpolyphosphate, Alkalimetallsalze von Polyacrylsäuren, Alkalimetallsalze von Polymaleinsäure, Poly- 20 phosphonate, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsaures Natrium sowie Naphthalinsulfonsäuresalze, insbesondere deren Natriumsalze, Die Dispergiermittel bzw. Netzmittel werden in der Regel in einer Menge von 0.1 bis 0.6 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersionsfarbe eingesetzt.

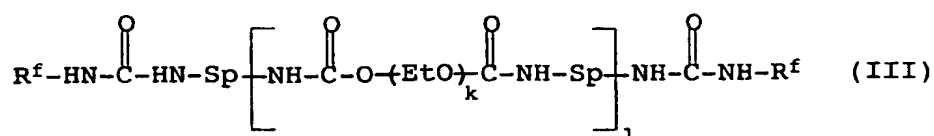
25

Ferner umfassen die Hilfsmittel iv gegebenenfalls auch Verdickungsmittel, beispielsweise Cellulosederivate, wie Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Carboxymethylcellulose, ferner Casein, Gummiarabikum, Tragantgummi, Stärke, Natriumalginat, Poly- 30 lyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Natriumpolyacrylate, wasserlösliche Copolymerisate auf Acryl- und Methacrylsäurebasis, wie Acrylsäure/Acrylamid- und Methacrylsäure/Acrylester-Copolymerisate und sog. Assoziativverdicker, beispielsweise Styrol-Maleinsäureanhydrid-Polymerisate oder vorzugsweise hydrophob modifizierte Polyetherurethane, wie sie beispielsweise von N. Chen et 35 al. in J. Coatings Techn. Vol 69, No. 867, 1997, S. 73 und von R. D. Hester et al. J. Coatings Technology, Vol. 69, No. 864, 1997, 109 beschrieben sind und auf deren Offenbarung hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

40

Beispiele für hydrophob modifizierte Polyetherurethane sind Polymere der allgemeinen Formel III

45



5

worin  $\text{R}^f$  für einen hydrophoben Rest, vorzugsweise einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, Et für 1,2-Ethylen steht, Sp für  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Alkylen, Cycloalkylen oder Arylen steht, k für eine Zahl im Bereich von 50 bis 1 000 und l für eine Zahl im Bereich von 1 bis 10, wobei vorzugsweise das Produkt  $k \times l$  im Bereich von 300 bis 1 000 liegt.

Auch anorganische Verdickungsmittel, z. B. Bentonite oder Hektorit, können verwendet werden. Verdickungsmittel werden im Allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Zubereitung, verwendet. Ferner umfassen die Hilfsmittel iv in der Regel auch Entschäumer, Konservierungs- oder Hydrophobiermittel, Biozide, Fasern oder weitere Bestandteile.

Auch können die Beschichtungsmassen zur Einstellung der Filmbildeigenschaften der Bindemittelpolymerisate, sog. Filmbildekonsolidierungsmittel (Weichmacher), z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Hexylenglykol, Alkylether und -etherester von Glykolen und Polyglykolen, z. B. Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonoethyletheracetat, Diethylenglykolmonobutylether, Hexylenglykoldiacetat, Propylenglykolmonoethylether, -monophenylether, -monobutylether und -monopropylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmono-n-butylether, Tripropylenglykolmono-n-butylether, und die Acetate der vorgenannten Monoalkylether, z. B. Butoxybutylacetat, ferner Alkylester aliphatischer Mono- und Dicarbonsäuren, z. B. Texanol® der Eastman, oder technische Gemische von Dibutylestern der Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure, ferner Kohlenwasserstoffe bzw. deren Gemische, mit oder ohne aromatische Bestandteile, z. B. Testbenzine des Siedebereichs 140 bis 210 °C, enthalten. Filmbildehilfsmittel werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das in der Zubereitung enthaltene Polymerisat P, eingesetzt, so dass die Zubereitung eine Mindestfilmbildetemperatur < 15 °C und vorzugsweise im Bereich von 0 bis 10 °C aufweist.

Ferner können die erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Zubereitungen auch vernetzende Zusätze enthalten. Derartige Zusätze können sein: aromatische Ketone, z. B. Alkylphenylketone, die gegebenenfalls am Phenylring einen oder mehrere Substituenten aufweisen, oder Benzophenon und substituierte Benzophenone als Pho-

## 17

toinitiatoren. Für diesen Zweck geeignete Photoinitiatoren sind z. B. aus der DE-A-38 27 975 und der EP-A-417 568 bekannt. Geeignete vernetzend wirkende Verbindungen sind auch wasserlösliche Verbindungen mit wenigstens zwei Aminogruppen, beispielsweise Di-  
5 hydrazide aliphatischer Dicarbonsäuren gemäß der DE-A-39 01 073, wenn das Copolymer P Carbonylgruppen enthaltende Monomere einpolymerisiert enthält.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen sind stabile fluide Systeme,  
10 die man zur Beschichtung von einer Vielzahl von Substraten verwenden kann. Danach betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zum Beschichten von Substraten. Geeignete Substrate sind beispielsweise Holz, Beton, Metall, Glas, Keramiken, Plastik, Putze, Tapeten, gestrichene, grundierte oder verwitterte  
15 Untergründe. Das Aufbringen der Zubereitung auf das zu beschichtende Substrat erfolgt in einem von der Ausgestaltung der Zubereitung abhängigen Weise. Das Aufbringen kann, abhängig von Viskosität und Pigmentgehalt der Zubereitung sowie dem Substrat mittels Rollen, Bürsten, Rakeln oder als Spray erfolgen.

20

Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Zubereitungen hergestellten Beschichtungen zeichnen sich durch eine hohe Nassabriebfestigkeit und eine gute Haftung in nassem Zustand aus. Eine verbesserte Nassabriebfestigkeit, d. h. eine verbesserte mechanische  
25 Stabilität der Beschichtungen gegenüber abrasiven Einflüssen im feuchten Zustand ist für die Witterungsstabilität der Beschichtungen günstig und bewirkt auch, dass die Beschichtungen abwaschbar sind. Darüber hinaus sind die Beschichtungen nicht klebrig und zeichnen sich durch eine hohe Blockfestigkeit aus.

30

Die vorteilhaften Eigenschaften des Polymerisats P als Bindemittel gegenüber Bindemittelpolymerisaten aus dem Stand der Technik, insbesondere die verbesserte Nassabriebfestigkeit, macht sich sowohl bei pigmenthaltigen Zubereitungen mit einer PVK < 40 % be-  
35 merkbar als auch bei Zubereitungen mit einer PVK > 40 % oder einer PVK > 60 %. Besonders deutlich werden die erfindungsgemäßen Vorteile, wenn die Zubereitungen eine PVK > 40 % und bis zu 85 % aufweisen, z. B. eine PVK von etwa 45 % oder eine PVK von 70 bis 80 %. Demnach betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwen-  
40 dung der Polymerisate P zur Verbesserung der Nassabriebfestigkeit von pigmenthaltigen Zubereitungen.

Die im Folgenden aufgeführten Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen, ohne sie jedoch einzuschränken.

45

I. Herstellung und Charakterisierung der Polymerisatdispersionen  
(Komponente A)

Die mittlere Teilchengröße (z-Mittelwert) der Polymerisat-  
5 teilchen wurde durch dynamische Lichtstreuung (Photonenkor-  
relationsspektroskopie) an einer 0,01 gew.-%igen Dispersion  
in Wasser bei 23 °C mittels eines Autosizers IIc der Fa. Mal-  
vern Instruments, England, ermittelt. Angegeben wird der  
10 mittlere Durchmesser der Kumulantenwertung (cumulant  
z-average) der gemessenen Autokorrelationsfunktion.

Die Bestimmung der Mindestfilmbildetemperatur (MFT) der Poly-  
merisatdispersionen erfolgte in Ahnlehnung an Ullmanns Enzy-  
klopädie der technischen Chemie, 4. Aufl. Bd. 19, VCH Wein-  
15 heim 1980, S. 17. Als Messgerät diente eine sogenannte Film-  
bildebank (Metallplatte, an die ein Temperaturgradient ange-  
legt wird und an die zur Temperaturkalibrierung an verschie-  
denen Stellen Temperatursensoren angebracht sind, wobei der  
20 Temperaturgradient so gewählt wird, dass das eine Ende der  
Filmbildebank eine Temperatur oberhalb der zu erwartenden MFT  
und das andere Ende eine Temperatur unterhalb der zu erwar-  
tenden MFT aufweist). Auf die Filmbildebank wird nunmehr die  
wässrige Polymerisatdispersion aufgebracht. In den Bereichen  
25 der Filmbildebank, deren Temperatur oberhalb der MFT liegt,  
bildet sich beim Trocknen ein klarer Film aus, wohingegen  
sich in den kühleren Bereichen ein weißes Pulver bildet. An-  
hand des bekannten Temperaturprofils der Platte wird die MFT  
visuell bestimmt.

30 Vergleichsdispersion VD1

In einen Reaktor wurden 234 g entionisiertes Wasser, 38 g  
wässrige Natriumpyrophosphatlösung (5 gew.-%ig) und 4,61 g  
eines Polystyrolsaatlatex (Teilchengröße etwa 30 nm, Fest-  
35 stoffgehalt etwa 33 Gew.-%) vorgelegt. Unter Stickstoffat-  
mosphäre wurde auf 85 °C erwärmt. Anschließend gab man 7,24 g  
wässrige Initiatorlösung zu. Danach gab man eine Monomeremul-  
sion innerhalb von 3 Stunden und die verbleibende Initiator-  
lösung innerhalb von 4 Stunden zu. Nach Beendigung der Ini-  
40 tiatorzugabe hielt man die Temperatur 1 Stunde bei und kühlte  
dann auf 60 °C ab. Danach gab man 6,36 g einer 15 gew.-%  
igen, wässrigen tert.-Butylhydroperoxidlösung und 7,25 g ei-  
ner wässrigen, 13,1 gew.-%igen Acetonbissulfitlösung über ge-  
trennte Zuläufe in den Reaktor. Man behielt die 60 °C  
45 1 Stunde bei. Anschließend kühlte man auf Raumtemperatur und  
stellte den pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 7,4  
ein. Die erhaltene Dispersion war frei von Koagulat und wies

## 19

einen Feststoffgehalt von 60,1 Gew.-% auf. Der gewichtsmittlere Teilchendurchmesser des Polymerisats lag bei 270 nm. Die MFT lag bei 6 °C.

- |    |                    |  |
|----|--------------------|--|
| 5  | Initiatorlösung:   | 2,38 g Natriumperoxodisulfat                                       |
|    |                    | 70,00 g entionisiertes Wasser                                      |
|    | Monomeremulsion:   | 227,73 g entionisiertes Wasser                                     |
|    |                    | 21,11 g Emulgatorlösung 1  |
|    |                    | 47,50 g Emulgatorlösung 2  |
| 10 |                    | 356,25 g Methylmethacrylat   |
|    |                    | 502,55 g n-Butylacrylat  |
|    |                    | 19,00 g Methacrylsäure   |
|    |                    | 72,20 g einer 25 gew.-%igen Lösung von                             |
| 15 |                    | N-(Methacryloxyethyl)imidazolidin-2-on                             |
|    |                    | in Methylmethacrylat   |
|    | Emulgatorlösung 1: | 45 gew.-%ige Lösung von (Dodecylsulfo-                             |
|    |                    | nylphenoxy)benzolsulfonsäurenatriumsalz                            |
| 20 |                    | (Dowfax® 2A1 der Dow Chemicals) in Was-                            |
|    |                    | ser  |
|    | Emulgatorlösung 2: | 30 gew.-%ige Lösung des Natriumsalzes                              |
|    |                    | eines Schwefelsäurehalbestergemisches                              |
|    |                    | von C <sub>10</sub> -C <sub>16</sub> -Alkyl-Ethoxylaten (mittlerer |
| 25 |                    | EO-Grad 30) in Wasser (Disponil® FES 77                            |
|    |                    | der Henkel KGaA).  |

## Dispersion D1

- |    |   |
|----|---|
| 30 | In der für VD1 beschriebenen Weise wurde mit geänderter Mono- |
|    | merzusammensetzung eine erfindungsgemäße Dispersion D1 herge- |
|    | stellt. Am Anschluss an die Polymerisationsreaktion wurde der |
|    | pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf einen Wert von 7,3  |
|    | eingestellt. Die erhaltene Dispersion war frei von Koagulat   |
| 35 | und wies einen Feststoffgehalt von 58,2 Gew.-% auf. Der mitt- |
|    | lere Teilchendurchmesser der Polymerisatteilchen lag bei      |
|    | 345 nm. Die MFT lag bei 5 °C.                                 |

- |    |                  |                            |
|----|------------------|----------------------------|
| 40 | Monomeremulsion: | 193,71 g Wasser            |
|    |                  | 21,11 g Emulgatorlösung 1  |
|    |                  | 47,50 g Emulgatorlösung 2  |
|    |                  | 356,25 g Methylmethacrylat |
|    |                  | 502,55 g n-Butylacrylat    |
| 45 |                  | 10,22 g Vinylphosphonsäure |

## 20

72,20 g einer 25 gew.-%igen Lösung von  
N-(Methacryloxyethyl)imidazoli-  
din-2-on in Methylmethacrylat.

## 5 Dispersion D2

Die Herstellung der Dispersion D2 erfolgte analog der Her-  
stellung der von VD1. Im Anschluss an die Polymerisation  
wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 9,1 ein-  
gestellt. Die erhaltene Dispersion war koagulatfrei und wies  
einen Feststoffgehalt von 59,9 Gew.-% auf. Der mittlere Teil-  
chendurchmesser der Polymerisatteilchen lag bei 267 nm. Die  
MFT lag bei 5 °C.

15 Monomeremulsion: 196,27 g entionisiertes Wasser  
21,11 g Emulgatorlösung 1  
47,50 g Emulgatorlösung 2  
356,25 g Methylmethacrylat  
502,55 g n-Butylacrylat  
20 15,32 g Vinylphosphonsäure  
72,20 g einer 25 gew.-%igen Lösung von  
N-(Methacryloxyethyl)imidazoli-  
din-2-on in Methylmethacrylat.

## 25 II. Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen

1. Dispersionsfarben mit einer PVK von 46,9 %; Formulierung  
(I) (Beispiele V1, 1 und 2)

30 In einem Gefäß wurden folgende Bestandteile vorgelegt:

|    |          |  |
|----|----------|--|
|    | 105,60 g | Wasser   |
|    | 2,00 g   | Verdicker <sup>1)</sup>                                    |
|    | 0,80 g   | 2-Amino-2-methylpropanol mit 5 % Wasser                    |
| 35 | 1,00 g   | Dispergiermittel <sup>2)</sup>                             |
|    | 3,40 g   | 10 gew.-%ige, wässrige Tetrakaliumpyro-<br>phosphat-Lösung |
|    | 1,70 g   | handelsübliches Biozid <sup>3)</sup>                       |
|    | 3,40 g   | handelsüblicher Entschäumer <sup>4)</sup>                  |
| 40 | 10,10 g  | Propylenglykol   |
|    | 10,10 g  | Dipropylenglykol-n-butylether                              |
|    | 190,10 g | Titandioxidpigment <sup>5)</sup>                           |
|    | 181,60 g | Feldspat <sup>6)</sup>                                     |
|    | 50,70 g  | kalzinierter Kaolin <sup>7)</sup>                          |
| 45 |          |  |

## 21

Die Bestandteile wurden für 20 Minuten in einem Hochgeschwindigkeitsdispargator vermischt. Anschließend gab man folgende Bestandteile unter Rühren zu:

|   |          |   |
|---|----------|---|
| 5 | 266,01 g | Polymerdispersion aus I (60,1 gew.-%ig)   |
|   | 2,50 g   | handelsüblicher Entschäumer <sup>4)</sup> |
|   | 11,80 g  | handelsüblicher Verdicker <sup>8)</sup>   |
|   | 159,00 g | Wasser                                    |

10 Die anwendungstechnischen Eigenschaften der Dispersionsfarben sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

2. Dispersionsfarbe mit einer PVK von 72 % (Formulierung II)  
(Beispiele V2, 3 und 4)

|    |          |   |
|----|----------|---|
| 15 | 253,00 g | Wasser  |
|    | 1,00 g   | 20 gew.-%ige wässrige KOH                             |
|    | 6,00 g   | handelsüblicher Verdicker <sup>1)</sup>               |
|    | 3,00 g   | Dispergiermittel <sup>9)</sup>                        |
| 20 | 3,00 g   | 50 gew.-%ige, wässrige Tetrakaliumpyrophosphat-Lösung |
|    | 2,00 g   | Konservierungsmittel <sup>10)</sup>                   |
|    | 2,00 g   | Entschäumer <sup>11)</sup>                            |
|    | 95,00 g  | Titandioxid-Pigment <sup>12)</sup>                    |
| 25 | 215,00 g | Calciumcarbonat, 2 $\mu\text{m}$ <sup>13)</sup>       |
|    | 180,00 g | Calciumcarbonat, 5 $\mu\text{m}$ <sup>14)</sup>       |
|    | 65,00 g  | Talk/Dolomit, 6 $\mu\text{m}$ <sup>15)</sup>          |

30 wurden in einem Hochgeschwindigkeitsdispargator miteinander vermischt. Hierzu gab man unter Rühren

|    |          |  |
|----|----------|--|
|    | 2,00 g   | Entschäumer <sup>11)</sup>                           |
|    | 129,00 g | wässrige Polymerisatdispersion aus I (60,1 gew.-%ig) |
| 35 | 17,00 g  | Wasser   |

Die anwendungstechnischen Eigenschaften der Dispersionsfarben sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

- 40 1) Hydroxyethylcellulose mit einer Viskosität von 30 Pas (bestimmt als 2%ige Lösung in Wasser bei 25 °C); Natrosol® 250 HR der Hercules GmbH Düsseldorf.
- 2) 30 gew.-%ige wässrige Lösung eines Ammoniumpolyacrylats; Pigmentverteiler A der BASF AG, Ludwigshafen.
- 45 3) Proxel®GXL der Zeneca GmbH, Frankfurt.
- 4) Foammaster®S der Henkel KGaA, Düsseldorf
- 5) Kronos®2101 der Kronos, Houston/Texas

## 22

- 6) Minex®4 der Unimin Speciality Minerals Inc. Elco/Illinois, mittlere Korngröße 7,5 µm
- 7) Icecap® der Burgess Pigment Co., Sandersville, Georgia
- 5 8) 20 gew.-%ige Lösung eines assoziativ verdickenden Polyurethans, Acrysol RM 202 der Rohm and Haas Deutschland GmbH, Frankfurt
- 9) 45 gew.-%ige wässrige Lösung eines Natriumpolyacrylats; Pigmentverteiler S der BASF AG, Ludwigshafen.
- 10 10) Parmetol®A26 der Schulke & Mayr GmbH, Norderstedt.
- 11) Agitan 255 der Münzing-Chemie GmbH, Heilbronn
- 12) Kronos®2300 der Kronos Titan GmbH, Leverkusen
- 13) Calcit, mittlere Teilchengröße 2 µm; Omyacarb 2GU der Omya GmbH, Köln
- 15 14) Calcit, mittlere Teilchengröße 5 µm; Omyacarb 5GU der Omya GmbH, Köln
- 15) Talk/Dolomit, mittlere Teilchengröße 6 µm; Naiatsch SE-Micro der Luzenac Deutschland GmbH, Düsseldorf.

## 20 III. Bestimmung der anwendungstechnischen Eigenschaften

## 1. Abriebfestigkeit

25 Die Bestimmung der Abriebfestigkeit erfolgte für die Formulierung I nach ASTM D 2486 mittels einer "Gardner"-Scheuermaschine und einem standardisierten ScheuermEDIUM (abrasiver Typ SC-2).

30 Die Dispersionsfarben der Formulierung I wurden mit einem Kastenraket (Spalthöhe 175 µm, 7 MIL) auf Leneta-Folien aufgebracht. Anschließend wurden die Folien unter Normklima (23 °C, 50 % rel. Luftfeuchtigkeit) in einer Klimakammer 14 Tage getrocknet. Die Trockenschichtdicke lag bei etwa 50 µm.

35 Für jede Dispersionsfarbe wurde an 3 Folien der Abriebtest durchgeführt. Hierzu wurden in der Mitte der Folie ein 250 µm dicker Blechstreifen unterlegt. Anschließend wurde Scheuerpaste aufgebracht und mit einer Nylonbürste

40 solange gescheuert, bis die Beschichtung an der Stelle, wo das Blech unterlegt war, durchgescheuert war. Angegeben wird die Anzahl von Doppelhüben, die erforderlich ist, um die Beschichtung an einer Stelle vollständig durchzuscheuern. Angegeben ist der Durchschnitt zweier

45 Werte, die weniger als 25 % voneinander abweichen.



## 23

Die Dispersionsfarben der Formulierung II wurden in Anlehnung an DIN 53778 auf ihre Abriebfestigkeit geprüft: Mit Hilfe eines 60 mm breiten Rakels wurde auf eine Leneta-Folie von ca. 430 x 80 mm ein Anstrichfilm aufgetragen. Die Spalthöhe wurde so gewählt, dass eine Trockenschichtdicke von 100 µm resultierte. Der Film wurde bei Raumtemperatur 7 Tage getrocknet. Dann wurde in einem Scheuergerät unter ständigem Zutropfen einer 0,25%igen wässrigen Lösung von n-Dodecylbenzölsulfonat-Natriumsalz eine Scheuerbürste über den Anstrich geführt. Die Anzahl der Doppelhübe bis zum Durchscheuern des Anstrichs diente als Maß für die Scheuerfestigkeit.

## 2. Blockfestigkeit

Die Blockfestigkeit wurde gemäß ASTM D 4946 bestimmt. Hierzu brachte man die Dispersionsfarben aus II mit einem Kastenraket (3 MIL, Spalthöhe 75 µm) auf Leneta-Folien auf. Anschließend trocknete man die Folien 24 Stunden unter Norm-Klimabedingungen. Die getrockneten, beschichteten Folien wurden anschließend in 3,8 x 3,8 cm große Quadrate zerschnitten. Die Quadrate wurden mit den beschichteten Seiten aufeinandergelegt und zwischen zwei Glasplatten plaziert. Auf diese Glasplatten gab man ein Gewicht von 2 kg. Diese Anordnung wurde 24 Stunden bei 50 °C aufbewahrt. Anschließend untersuchte man, wie sich die Folien voneinander entfernen lassen. Hierzu legte man eine Bewertungsskala von 0 bis 10 zugrunde:

- |    |  |
|----|--|
| 30 | 0 = 75 bis 100 % Abriss der Beschichtung |
|    | 1 = 50 bis 75 % Abriss                   |
|    | 2 = 25 bis 50 % Abriss                   |
|    | 3 = 5 bis 25 % Abriss                    |
|    | 4 = sehr klebrig: 0 bis 5 % Abriss       |
| 35 | 5 = mäßige Klebrigkeit                   |
|    | 6 = leichte Klebrigkeit                  |
|    | 7 = leichte bis sehr leichte Klebrigkeit |
|    | 8 = sehr leichte Klebrigkeit             |
|    | 9 = kaum klebrig                         |
| 40 | 10 = nicht klebrig                       |

## 3. Nasshaftung

Die Nasshaftung wurde wie folgt bestimmt: In einem ersten Schritt wurden die Leneta-Folien mit lösungsmittelhaltigem Alkydharzlack (Glasurit EA, Hochglanzlack der BASF deco GmbH, Köln) mit einem Kastenraket (Spalthöhe 180 µm)

## 24

beschichtet. Die Folien wurden 24 Stunden in einer Normklimakammer und anschließend 14 Tage in einem Ofen bei 50 °C getrocknet. Anschließend wurden die Dispersionsfarben aus II mit einem Applikator (Spalthöhe 250 µm, 10 MIL) auf die mit Alkydharz beschichteten Leneta-Folien als zweite Beschichtung aufgebracht. Die so erhaltenen Folien wurden 3 Tage unter Norm-Klimabedingungen getrocknet. Aus jeder Folie wurden 3 Prüfkörper herausgeschnitten. Jeder Prüfkörper wurde horizontal mit einer Rasierklinge angeschnitten. Anschließend führte man einen Frost-Tau-Test durch. Hierzu wässerte man die Prüfkörper und bewahrte sie anschließend in einem Tiefkühlschrank 16 Stunden bei -20 °C auf. Dieser Vorgang wurde noch zweimal wiederholt. Anschließend ließ man die Proben auf Raumtemperatur erwärmen und wässerte sie dann erneut 10 Minuten. Danach wurde die Haftung der Beschichtung am Anschnitt durch Kratzen mit dem Fingernagel bestimmt. Hierbei legte man eine Bewertungsskala von 0 bis 5 zugrunde, wobei 0 für eine optimale Adhäsion und 5 für keine Adhäsion (fehlerfreies Abziehen) steht. Die Werte 1 bis 4 stehen für Zwischenwerte.

25

Tabelle 1: Formulierungen mit PVK 46,9 % (Formulierung I)

| Beispiel | Dispersion | VPH <sup>2)</sup> /% | Blockfestigkeit | Nasshaftung | Nassabriebfestigkeit <sup>3)</sup> |
|----------|------------|----------------------|-----------------|-------------|------------------------------------|
| 30       | VD1        | 0                    | 10              | 1-2         | 1200                               |
| 1        | D1         | 1,0                  | 10              | 1-2         | 2800                               |
| 2        | D2         | 1,5                  | 10              | 1-2         | 2800                               |

1) Vergleichsbeispiel

35 2) Vinylphosphonat

3) nach ASTM D 2486

40

Tabelle 2: Viskositätsstabilität der Formulierungen mit PVK 46,9 % (Formulierungen I)

25

| Beispiel | Dispersion | Viskosität <sup>1</sup> [KU] |                            |
|----------|------------|------------------------------|----------------------------|
|          |            | frisch                       | nach 2 Wochen<br>bei 50 °C |
| V1       | VD1        | 83                           | 93                         |
| 1        | D1         | 82                           | 82                         |
| 2        | D2         | 83                           | 82                         |

1) bei niedriger Scherung, angegeben in Krebs-Einheiten (KU),  
bestimmt in Anlehnung an ASTM D-562-81

10

Tabelle 3: Formulierung mit PVK 72 % (Formulierung II)

| Beispiel | Dispersion | VPH <sup>1</sup> /% | Nassabriebfestigkeit <sup>2</sup> |
|----------|------------|---------------------|-----------------------------------|
| V2       | VD1        | 0                   | 590                               |
| 3        | D1         | 1,0                 | 1210                              |
| 4        | D2         | 1,5                 | 1210                              |

1) Vinylphosphonat

2) nach DIN 53778

20

25

30

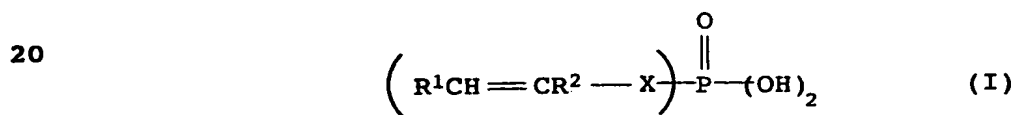
35

40

45

## Patentansprüche

1. Pigmenthaltige Zubereitung zum Beschichten von Substraten,  
5           enthaltend
- i)   wenigstens ein Polymerisat P, das Phosphonatgruppen auf-  
         weist, als Bindemittel,  
    ii) wenigstens ein anorganisches Pigment,  
10   iii) gegebenenfalls einen oder mehrere anorganische Füllstoffe  
        und  
    iv) übliche Hilfsmittel.
2. Zubereitung nach Anspruch 1, worin das Polymerisat P durch  
15   radikalische, wässrige Emulsionspolymerisation ethylenisch  
    ungesättigter Monomere erhältlich ist, die wenigstens ein Mo-  
    nomer a und wenigstens ein davon verschiedenes Monomer b der  
    allgemeinen Formel (I)



- 25 oder ein Salz davon umfassen, worin
- R<sup>1</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, COOH, -CO<sub>2</sub>-Alk-OH oder -CO<sub>2</sub>-Alk-P(O)(OH)<sub>2</sub> und
- 30 R<sup>2</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, -CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H, -CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-Alk-OH oder CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-Alk-P(O)(OH)<sub>2</sub> stehen, worin
- Alk C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen bedeutet,
- 35 X eine Einfachbindung, Alkylen, Arylen, -R<sup>3</sup>-Z-O-R<sup>4</sup> oder -R<sup>3</sup>-Z-NH-R<sup>4</sup>- bedeutet, worin
- R<sup>3</sup> an das Kohlenstoffatom der Doppelbindung gebunden ist und für eine Einfachbindung, Alkylen oder Arylen
- 40 steht,
- R<sup>4</sup> Alkylen oder Arylen bedeutet und
- Z für CO oder SO<sub>2</sub> steht.

45

## 27

3. Zubereitung nach Anspruch 2, wobei das Monomer b ausgewählt ist unter Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure,  $\alpha$ -Phosphonostyrol, 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure, 2-Methacrylamido-2-methylpropanphosphonsäure, und deren Salzen.
- 5
4. Zubereitung nach Anspruch 2 oder 3, wobei das Monomer b 0,1 bis 10 Gew.-% der gesamten Monomermenge ausmacht.
- 10
5. Zubereitung nach einem der Ansprüche 2 bis 4, wobei das Monomer a wenigstens zwei voneinander verschiedene Monomere a<sub>1</sub> und a<sub>2</sub> umfasst, ausgewählt unter vinylaromatischen Monomeren, den Estern der Acrylsäure mit C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkanolen, den Estern der Methacrylsäure mit C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkanolen, den Estern aliphatischer C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Monocarbonsäuren, Ethylen und Vinylchlorid.
- 15
6. Zubereitung nach einem der Ansprüche 2 bis 5, worin die zu polymerisierenden Monomere zusätzlich 0,1 bis 10 Gew.-% Harnstoffgruppen enthaltende Monomere c umfassen.
- 20
7. Zubereitung nach einem der Ansprüche 2 bis 6, worin die Monomere a wenigstens ein Monomer a<sub>1</sub>, dessen Homopolymerisat eine Glasübergangstemperatur > 30 °C aufweist und wenigstens ein Monomer a<sub>2</sub>, dessen Homopolymerisat eine Glasübergangstemperatur < 20 °C aufweist, umfassen.
- 25
8. Zubereitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, die, bezogen auf den Feststoffgehalt der Zubereitung,
- 30
- 5 bis 90 Gew.-% Polymerisat P gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7,
  - 5 bis 85 Gew.-% wenigstens eines anorganischen Pigments,
  - 0 bis 85 Gew.-% anorganische Füllstoffe und
  - 0,1 bis 40 Gew.-% übliche Hilfsmittel
- 35
- enthalten.
9. Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Verhältnis von anorganischen Bestandteilen zu Polymerisat P durch eine Pigmentvolumenkonzentration PVK > 10 % charakterisiert ist.
- 40
10. Verwendung von Polymerisatdispersionen bzw. Polymerisaten P gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Verbesserung der Nassabriebfestigkeit von polymergebundenen Beschichtungsmassen, insbesondere von Dispersionsfarben.
- 45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP 98/07284

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09D17/00 C09D7/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09D C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| E          | WO 99 06450 A (BRUYLANTS PAUL PETER<br>;HUYBRECHTS JOSEF (BE); KIRSHENBAUM<br>KENNETH S) 11 February 1999<br>see the whole document<br>--- | 1-5, 7-9              |
| X          | EP 0 366 569 A (COATEX SA) 2 May 1990<br><br>see claims<br>---   | 1-3, 5,<br>7-9        |
| X          | EP 0 398 487 A (ICI PLC) 22 November 1990<br>see claims 1,8,12<br>---  | 1-5, 7-9              |
| X          | EP 0 412 027 A (COATEX SA) 6 February 1991<br><br>see claim 1<br>---<br><br>-/--   | 1-3, 5,<br>7-9        |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 April 1999

Date of mailing of the international search report

12/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 98/07284

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | EP 0 477 433 A (ECKART STANDARD<br>BRONZEPULVER) 1 April 1992<br>see examples<br>----  | 1-5, 7-9              |
| X          | WO 94 01476 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH<br>;KLIMMEK HELMUT (DE); KRAUSE FRANK (DE))<br>20 January 1994<br>see claims 21,22; example 22<br>----  | 1-5, 7-9              |
| X          | DE 26 38 544 A (VIANOVA KUNSTHARZ AG)<br>2 June 1977<br>see page 11; claims; examples 2,3<br>----  | 1-5, 7-9              |
| X          | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 9430<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class A14, AN 94-245767<br>XP002096741<br>& JP 06 179790 A (DAINIPPON INK & CHEM KK)<br>, 28 June 1994<br>see abstract<br>----- | 1-5, 7-9              |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/07284

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)  | Publication<br>date  |
|---|---|---------------------|---|--|
| WO 9906450                                | A | 11-02-1999          | NONE  |  |
| EP 0366569                                | A | 02-05-1990          | FR 2637511 A<br>AT 120157 T<br>CA 1334775 A<br>DE 68921842 D<br>DE 68921842 T<br>ES 2072915 T<br>FI 894793 A<br>JP 2172529 A<br>NO 174628 B<br>US 5109090 A<br>US 5110358 A<br>US 5147506 A | 13-04-1990<br>15-04-1995<br>14-03-1995<br>27-04-1995<br>16-11-1995<br>01-08-1995<br>11-04-1990<br>04-07-1990<br>28-02-1994<br>28-04-1992<br>05-05-1992<br>15-09-1992 |
| EP 0398487                                | A | 22-11-1990          | AT 103318 T<br>AU 629325 B<br>AU 5319790 A<br>CA 2015453 A<br>DE 69007535 D<br>DE 69007535 T<br>DK 398487 T<br>ES 2063263 T<br>JP 2307524 A<br>PT 93880 A,B<br>US 5084502 A                 | 15-04-1994<br>01-10-1992<br>01-11-1990<br>27-10-1990<br>28-04-1994<br>21-07-1994<br>02-05-1994<br>01-01-1995<br>20-12-1990<br>20-11-1990<br>28-01-1992               |
| EP 0412027                                | A | 06-02-1991          | FR 2650594 A<br>AT 162845 T<br>AU 633601 B<br>AU 6010390 A<br>CA 2020584 A<br>DD 297180 A<br>DE 69031994 D<br>JP 3076762 A<br>NO 301937 B<br>US 5145902 A                                   | 08-02-1991<br>15-02-1998<br>04-02-1993<br>07-02-1991<br>05-02-1991<br>02-01-1992<br>05-03-1998<br>02-04-1991<br>29-12-1997<br>08-09-1992                             |
| EP 0477433                                | A | 01-04-1992          | DE 4030727 A<br>AT 103957 T<br>CA 2034827 A,C<br>DE 59005285 D<br>DK 477433 T<br>ES 2052144 T<br>JP 7003185 A<br>JP 7053837 B<br>US 5332767 A   | 02-04-1992<br>15-04-1994<br>29-03-1992<br>11-05-1994<br>02-05-1994<br>01-07-1994<br>06-01-1995<br>07-06-1995<br>26-07-1994   |
| WO 9401476                                | A | 20-01-1994          | DE 4221381 C<br>AU 669191 B<br>AU 4501293 A<br>BG 62005 B<br>BG 99295 A<br>BR 9306659 A<br>CA 2138769 A,C<br>CN 1087649 A<br>CZ 9403323 A<br>EP 0648234 A                                   | 10-02-1994<br>30-05-1996<br>31-01-1994<br>30-12-1998<br>29-09-1995<br>08-12-1998<br>20-01-1994<br>08-06-1994<br>12-07-1995<br>19-04-1995                             |



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 98/07284

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9401476 A                              |                     | FI 946207 A                | 30-12-1994          |
|   |                     | HU 69042 A                 | 28-08-1995          |
|   |                     | IL 106100 A                | 18-03-1997          |
|   |                     | JP 2820320 B               | 05-11-1998          |
|   |                     | JP 7508549 T               | 21-09-1995          |
|   |                     | LT 699 A, B                | 15-06-1994          |
|   |                     | LV 10784 A                 | 20-08-1995          |
|   |                     | MX 9303979 A               | 29-04-1994          |
|   |                     | PL 307024 A                | 02-05-1995          |
|   |                     | SI 9300359 A               | 31-03-1994          |
|   |                     | SK 395 A                   | 11-07-1995          |
|   |                     | US 5580941 A               | 03-12-1996          |
|   |                     | US 5854191 A               | 29-12-1998          |
|   |                     | US 5854321 A               | 29-12-1998          |
|   |                     | US 5847065 A               | 08-12-1998          |
|   |                     | US 5783616 A               | 21-07-1998          |
|   |                     | ZA 9304655 A               | 11-01-1994          |
| DE 2638544 A                              | 02-06-1977          | AT 337850 B                | 25-07-1977          |
|   |                     | AT 898975 A                | 15-11-1976          |
|   |                     | GB 1538298 A               | 17-01-1979          |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07284

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C09D17/00 C09D7/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C09D C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                      | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| E          | WO 99 06450 A (BRUYLANTS PAUL PETER ; HUYBRECHTS JOSEF (BE); KIRSHENBAUM KENNETH S) 11. Februar 1999<br>siehe das ganze Dokument<br>--- | 1-5, 7-9           |
| X          | EP 0 366 569 A (COATEX SA) 2. Mai 1990<br><br>siehe Ansprüche<br>---  | 1-3, 5, 7-9        |
| X          | EP 0 398 487 A (ICI PLC) 22. November 1990<br>siehe Ansprüche 1, 8, 12<br>---   | 1-5, 7-9           |
| X          | EP 0 412 027 A (COATEX SA) 6. Februar 1991<br><br>siehe Anspruch 1<br>---<br>-/-  | 1-3, 5, 7-9        |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. April 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/05/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | EP 0 477 433 A (ECKART STANDARD<br>BRONZEPULVER) 1. April 1992<br>siehe Beispiele<br>---   | 1-5,7-9            |
| X          | WO 94 01476 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH<br>;KLIMMEK HELMUT (DE); KRAUSE FRANK (DE))<br>20. Januar 1994<br>siehe Ansprüche 21,22; Beispiel 22<br>---   | 1-5,7-9            |
| X          | DE 26 38 544 A (VIANOVA KUNSTHARZ AG)<br>2. Juni 1977<br>siehe Seite 11; Ansprüche; Beispiele 2,3<br>---   | 1-5,7-9            |
| X          | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 9430<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class A14, AN 94-245767<br>XP002096741<br>& JP 06 179790 A (DAINIPPON INK & CHEM KK)<br>, 28. Juni 1994<br>siehe Zusammenfassung<br>----- | 1-5,7-9            |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 98/07284

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 9906450 A                                       | 11-02-1999                    | KEINE                             |                               |
| EP 0366569 A                                       | 02-05-1990                    | FR 2637511 A                      | 13-04-1990                    |
|  |                               | AT 120157 T                       | 15-04-1995                    |
|  |                               | CA 1334775 A                      | 14-03-1995                    |
|  |                               | DE 68921842 D                     | 27-04-1995                    |
|  |                               | DE 68921842 T                     | 16-11-1995                    |
|  |                               | ES 2072915 T                      | 01-08-1995                    |
|  |                               | FI 894793 A                       | 11-04-1990                    |
|  |                               | JP 2172529 A                      | 04-07-1990                    |
|  |                               | NO 174628 B                       | 28-02-1994                    |
|  |                               | US 5109090 A                      | 28-04-1992                    |
|  |                               | US 5110358 A                      | 05-05-1992                    |
|  |                               | US 5147506 A                      | 15-09-1992                    |
| EP 0398487 A                                       | 22-11-1990                    | AT 103318 T                       | 15-04-1994                    |
|  |                               | AU 629325 B                       | 01-10-1992                    |
|  |                               | AU 5319790 A                      | 01-11-1990                    |
|  |                               | CA 2015453 A                      | 27-10-1990                    |
|  |                               | DE 69007535 D                     | 28-04-1994                    |
|  |                               | DE 69007535 T                     | 21-07-1994                    |
|  |                               | DK 398487 T                       | 02-05-1994                    |
|  |                               | ES 2063263 T                      | 01-01-1995                    |
|  |                               | JP 2307524 A                      | 20-12-1990                    |
|  |                               | PT 93880 A,B                      | 20-11-1990                    |
|  |                               | US 5084502 A                      | 28-01-1992                    |
| EP 0412027 A                                       | 06-02-1991                    | FR 2650594 A                      | 08-02-1991                    |
|  |                               | AT 162845 T                       | 15-02-1998                    |
|  |                               | AU 633601 B                       | 04-02-1993                    |
|  |                               | AU 6010390 A                      | 07-02-1991                    |
|  |                               | CA 2020584 A                      | 05-02-1991                    |
|  |                               | DD 297180 A                       | 02-01-1992                    |
|  |                               | DE 69031994 D                     | 05-03-1998                    |
|  |                               | JP 3076762 A                      | 02-04-1991                    |
|  |                               | NO 301937 B                       | 29-12-1997                    |
|  |                               | US 5145902 A                      | 08-09-1992                    |
| EP 0477433 A                                       | 01-04-1992                    | DE 4030727 A                      | 02-04-1992                    |
|  |                               | AT 103957 T                       | 15-04-1994                    |
|  |                               | CA 2034827 A,C                    | 29-03-1992                    |
|  |                               | DE 59005285 D                     | 11-05-1994                    |
|  |                               | DK 477433 T                       | 02-05-1994                    |
|  |                               | ES 2052144 T                      | 01-07-1994                    |
|  |                               | JP 7003185 A                      | 06-01-1995                    |
|  |                               | JP 7053837 B                      | 07-06-1995                    |
|  |                               | US 5332767 A                      | 26-07-1994                    |
| WO 9401476 A                                       | 20-01-1994                    | DE 4221381 C                      | 10-02-1994                    |
|  |                               | AU 669191 B                       | 30-05-1996                    |
|  |                               | AU 4501293 A                      | 31-01-1994                    |
|  |                               | BG 62005 B                        | 30-12-1998                    |
|  |                               | BG 99295 A                        | 29-09-1995                    |
|  |                               | BR 9306659 A                      | 08-12-1998                    |
|  |                               | CA 2138769 A,C                    | 20-01-1994                    |
|  |                               | CN 1087649 A                      | 08-06-1994                    |
|  |                               | CZ 9403323 A                      | 12-07-1995                    |
|  |                               | EP 0648234 A                      | 19-04-1995                    |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Patentzeichen

PCT/EP 98/07284

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentedokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 9401476 A  |                               | FI 946207 A                       | 30-12-1994                    |
|   |                               | HU 69042 A                        | 28-08-1995                    |
|   |                               | IL 106100 A                       | 18-03-1997                    |
|   |                               | JP 2820320 B                      | 05-11-1998                    |
|   |                               | JP 7508549 T                      | 21-09-1995                    |
|   |                               | LT 699 A,B                        | 15-06-1994                    |
|   |                               | LV 10784 A                        | 20-08-1995                    |
|   |                               | MX 9303979 A                      | 29-04-1994                    |
|   |                               | PL 307024 A                       | 02-05-1995                    |
|   |                               | SI 9300359 A                      | 31-03-1994                    |
|   |                               | SK 395 A                          | 11-07-1995                    |
|   |                               | US 5580941 A                      | 03-12-1996                    |
|   |                               | US 5854191 A                      | 29-12-1998                    |
|   |                               | US 5854321 A                      | 29-12-1998                    |
|   |                               | US 5847065 A                      | 08-12-1998                    |
|   |                               | US 5783616 A                      | 21-07-1998                    |
|   |                               | ZA 9304655 A                      | 11-01-1994                    |
| DE 2638544 A  | 02-06-1977                    | AT 337850 B                       | 25-07-1977                    |
|   |                               | AT 898975 A                       | 15-11-1976                    |
|   |                               | GB 1538298 A                      | 17-01-1979                    |